

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-14793

⑤ Int. Cl.³
C 12 P 7/62

識別記号

庁内整理番号
6760-4B

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 高度不飽和脂肪酸低級アルコールエステルの
濃縮分離方法

与野市大戸 4-6-14

⑯ 発 明 者 日比野英彦

東京都練馬区旭丘2-22

⑰ 出 願 人 日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10
番1号

⑱ 特 願 昭57-123007

⑲ 出 願 昭57(1982)7月16日

⑳ 発 明 者 野口泰久

明 細 書

1 発明の名称

高度不飽和脂肪酸低級アルコールエステルの
濃縮分離方法

2 特許請求の範囲

1. 脂肪酸低級アルコールエステルをリパーゼの基質特異性を利用して選択的に加水分解させ、ついで分解された脂肪酸を除去することを特徴とする高度不飽和脂肪酸低級アルコールエステルの濃縮分離方法。

2. 高度不飽和脂肪酸低級アルコールエステルの高度不飽和脂肪酸が炭素数20以上であり、二重結合数3個以上有するものである特許請求の範囲第一項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は脂肪酸低級アルコールエステルからその中に含まれる高度不飽和脂肪酸低級アルコールエステル(以下これをH.U.F.A.という)を濃縮分離する方法に関する。

従来動植物油、とりわけ魚油に含まれる高度不飽和脂肪酸は主として魚類に対する必須脂質として配合飼料などの形で添加用いられてきたが、最近では人間に対する生理活性とそれに基づく薬理効果が解明されて、その有用性が確認されている。しかしながらH.U.F.A.の濃縮分離に関して、魚油あるいは海産生物よりの油脂をエステル化し、それを原料として工業的規模で濃縮分離する方法はまだ確立されていない。

従来からの脂肪酸エステルでの分別技術として

- 1) 自然分別法、2) 分子蒸留法、3) 溶剤分別法、4) 尿素付加法などが見られる。

しかし1)の方法はコストがかからないという利点はあるが、H.U.F.A.のごとき低融点の油脂に対しては使用しにくく、しかも結晶化に長時間を要し、収率も高くない。2)の方法はH.U.F.A.のような二重結合の多いものの場合、重合や異性化が生じやすく使用しにくい。3)の方法は1)の方法と比較して結晶化が容易で母液の粘度も低いため尹過効率も良く、収率も高い。しかし高濃度でH.U.F.A.

を得るためには低温を必要とし、ランニングコストが高くなる。4)の方法は1)、2)、3)の方法と比較して、高濃度でH U F Aが得られ、すぐれた方法である。しかし多量の尿素やメタノールなどの溶剤を必要とし、反応液中からH U F Aを回収するのは容易でない。

本発明者は⁵⁾これらの欠点を改良するために研究した結果、リパーゼを利用してH U F Aを簡便に得るための工業的に有利な方法を発明した。

本発明は、脂肪酸低級アルコールエステルをリパーゼの基質特異性を利用して選択的に加水分解させ、ついで分解された脂肪酸を除去することを特徴とするH U F Aの濃縮分離方法を提供するものである。

本発明におけるH U F Aの高度不飽和脂肪酸は、1分子当り炭素数が20以上、二重結合数3個以上を有する長鎖脂肪酸の内⁶⁾、生理活性を有する ω -3酸(オメガ-3酸、 ω -3は脂肪酸の二重結合が末端メチル基側から3番目に位置する)と ω -6酸(オメガ-6酸、 ω -6は脂肪酸の二重結

とのエステルである。具体例を示せば魚油、肝油などの海産動物油をはじめとする各種動植物油類とエタノールを触媒の存在下エステル交換して得られる脂肪酸エチルエステルなどである。

本発明において、リパーゼの基質特異性とは、通常の脂肪酸低級アルコールエステルはリパーゼにより分解されるが、H U F Aはリパーゼにより分解されにくいという性質を指している。

本発明に用いるリパーゼは動植物、又は微生物起源のリパーゼであり、価格、活性などから好ましくは微生物起源のものである。例えば、キヤンデイダ属起源のもの、リゾーブス属起源のもの、アスペルギルス属起源のもの、ムコール属起源のものが好ましい。

本発明において、脂肪酸低級アルコールエステルの加水分解時の温度やP Hはそのリパーゼに適したものを用いればよく、^後緩衝液や乳化剤は用いても用いなくてもよいが、乳化剤を用いる場合は加水分解物とリパーゼ溶液との分離が容易でない。リパーゼ量はその活性に応じ適当量用いればよく、

合が末端メチル基側から6番目に位置する)を主に対象とするものであり、このいずれもが生体内で大きな意義を持つ高い生理活性を有している。

このような脂肪酸としてはC20:3 ω -3(エイコサトリエン酸)、C20:4 ω -3(エイコサテトラエン酸)、C20:5 ω -3(エイコサペンタエン酸)、C22:5 ω -3(ドコサペンタエン酸)、C22:6 ω -3(ドコサヘキサエン酸)のごとき ω -3酸、C20:3 ω -6(エイコサトリエン酸)、C20:4 ω -6(エイコサテトラエン酸又はアラキドン酸)、C22:3 ω -6(ドコサトリエン酸)、C22:4 ω -6(ドコサテトラエン酸)、C22:5 ω -6(ドコサペンタエン酸)、C24:4 ω -6(テトラコサテトラエン酸)のごとき ω -6酸があげられ、二重結合はシス位置で示されるものである。

本発明の方法で使用される脂肪酸低級アルコールエステルは高度不飽和脂肪酸を含む油脂又は脂肪酸とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールとで合成されたエステルで、好ましくはメタノール、エタノール

リパーゼ溶液は再使用できる。リパーゼ溶液量は脂肪酸低級アルコール^{エステル}と同量程度あればよく、均一な乳化ができればよい。

加水分解^後のH U F Aの回収は一般的に油脂の脱酸方法に準じることができる。すなわち、加水分解液を遠心分離によりリパーゼ溶液と油分にわけ、H U F Aと脂肪酸の混合物である油分にアルカリ水溶液を加えて中和し、脂肪酸を石ケンとし、遠心分離によりH U F Aと石ケン水とに分離することができる。

本発明の方法によれば、従来の方法と異なり、溶剤を使用する必要がなく、反応温度も40℃前後であり、重合や異性化は生じない。しかも簡単な操作でH U F Aを濃縮分離することができる。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例-1

イワシ、サバなどの鯊魚油をソジウムメチレート^後を触媒として~~メタノールとエタノールの混合物~~エタノールと反応させ~~脂肪酸低級アルコールエステル~~脂肪酸エチルエステルを得た。脂肪酸組成は表-1に示す通りで

あつた。

この脂肪酸エチルエステル100gを反応器に入れ、窒素気流下10000ユニットのキャンディダ属起源のリパーゼ(名糖産業㈱、製品)を含むイオン交換水100gを加えて30℃で8時間攪拌しながら加水分解させた。反応後遠心分離により油分を得た。得られた油分の酸価は95.7であつた。この油分をカセイソーダ水溶液で中和し、遠心分離により石ケン水を除去し、43gのHUF Aを得た。このHUF Aの脂肪酸組成は表-1に示す通りであつた。表-1の結果から特にC20:5 ω -3とC22:6 ω -3成分の増加が著しいことがわかる。(以下の実施例の効果についても同様である)

実施例-2

実施例-1と同じ雑魚油から得た脂肪酸メチルエステルを実施例-1と同様に50000ユニットのキャンディダ属起源のリパーゼ(名糖産業㈱、製品)を用い、30℃で8時間加水分解させた。そのときの酸価は120.2であり、中和、遠心分離処理後、32gのHUF Aを得た。このHUF Aの脂肪酸組成は

(株)製品
のリパーゼ(天野製薬㈱)を用い30℃で24時間加水分解させた。そのときの酸価は98.8であり、中和、遠心分離処理後44.5gのHUF Aを得た。このHUF Aの脂肪酸組成は表-1に示す通りであつた。

表-1に示す通りであつた。

実施例-3

実施例-1の脂肪酸エチルエステルを実施例-1と同様に30000ユニットのリゾーブス属起源のリパーゼ(株)製品(田辺製薬)を用い40℃で12時間加水分解させた。そのときの酸価は74.5であり、中和、遠心分離処理後、52gのHUF Aを得た。このHUF Aの脂肪酸組成は表-1に示す通りであつた。

実施例-4

実施例-1の脂肪酸エチルエステルを実施例-1と同様に50000ユニットのアスペルギルス属起源のリパーゼ(天野製薬㈱、製品)を用い40℃で24時間加水分解させた。そのときの酸価は50.7であり、中和、遠心分離処理後62gのHUF Aを得た。このHUF Aの脂肪酸組成は表-1に示す通りであつた。

実施例-5

実施例-2の脂肪酸メチルエステルを実施例-1と同様に50000ユニットのムコール属起源

表 - 1

	脂 肪 酸 組 成 (%)												
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2 ω3	C20:1	C20:4 ω6	C20:5 ω3	C22:1	C22:5 ω3	C22:6 ω3	その他
原料脂肪酸メチル 又は脂肪酸エチル	8.03	18.74	9.28	2.15	12.79	3.22	5.17	0.73	14.11	3.39	1.76	7.88	12.75
実施例-1HUF A	6.36	12.04	7.02	1.31	9.68	4.36	3.83	1.02	21.84	2.84	2.39	13.15	14.16
“ -2 “	4.31	9.76	5.71	1.01	6.58	5.18	3.51	1.50	25.52	2.27	3.03	17.03	14.59
“ -3 “	6.70	15.74	6.89	1.84	10.17	4.13	4.33	0.95	19.98	2.93	2.13	11.58	12.63
“ -4 “	6.34	14.97	7.46	2.16	11.92	3.92	4.94	0.98	17.45	3.11	2.14	10.03	14.58
“ -5 “	5.47	12.77	6.86	1.37	10.95	4.28	4.15	0.86	22.18	2.13	2.21	13.98	12.79